

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-137179

(43)Date of publication of application : 11.06.1991

(51)Int.Cl. C09J163/00
C08L 63/00
C09J163/00
// H05B 6/02

(21)Application number : 01-275190 (71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 23.10.1989 (72)Inventor : KANBAYASHI TOMIO
HIROSE SHUNRYO

(54) ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive capable of firmly joining in a short time and useful for joining steel sheets, etc., by dispersing magnetic substance powder in a two-pack type thermosetting resin composed of a liquid epoxy resin containing a bisphenol A type epoxy resin modified with a liquid butadiene- acrylonitrile rubber having carboxyl groups and 3000-4000 molecular weight (CTBN), etc., and polyaminoamide.

CONSTITUTION: The objective adhesive, obtained by dispersing (C) magnetic substance powder in a two-pack type thermosetting resin composed of (A) a liquid epoxy resin prepared by adding (ii) 10-70 pts.wt. single or two or more of a bisphenol A type epoxy resin modified with CTBN, a polyalkylene glycol diglycidyl ether and diglycidyl ester of a higher aliphatic dicarboxylic acid having ≥ 300 molecular weight to (i) 100 pts.wt. bisphenol A type or bisphenol F type epoxy resin having 170-2000 epoxy equiv. and (B) a polyaminoamide, having 3.0-60kgf/mm² tensile elastic modulus of a cured product and excellent in bonding durability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

DERWENT-ACC-NO: 1991-213213

DERWENT-WEEK: 199748

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive for bonding plastics, metals and ceramics
contains bisphenol F epoxy resin, poly(amino:amide),
di(glycidyl:ester), and
poly(alkyleneglycol:di(glycidyl) ether)

PATENT-ASSIGNEE: TOA GOSEI CHEM IND LTD[TOAG]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0275190 (October 23, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 03137179 A	June 11, 1991	N/A	006	N/A
JP 2671525 B2	October 29, 1997	N/A	005	C09J 163/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03137179A	N/A	1989JP0275190	October 23, 1989
JP 2671525B2	N/A	1989JP0275190	October 23, 1989
JP 2671525B2	Previous Publ.	JP3137179	N/A

INT-CL (IPC): C08K003/08, C08K003/22, C08L063/00, C09J163/00,
H05B006/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03137179A

BASIC-ABSTRACT:

The adhesive is a high frequency induction heating adhesive and comprises 100 pts. wt. of a bisphenol F type epoxy resin with epoxy equiv. of 170,000, 10-70 pts. wt. of at least one of (A), (B) and (C), and a polyaminoamide in which magnetic powder is dispersed. The tensile modulus of the cured material is 3.0-60 kgf/mm². (A) is a CTBN modified bisphenol A type epoxy resin, (B) is polyalkyleneglycoldiglycidylether, and (C) is a diglycidylester of higher aliphatic dicarboxylic acid with a mol. wt. of at least 300.

USE/ADVANTAGE - The adhesive is cured by high frequency induction heating in a short time and the residual stress after adhesion is small. Adhesion durability is improved. The adhesive is applicable for bonding plastics, metals and ceramics esp. glass fibre in SMC.

In an example, 60 pts. wt. of Eikote 828 (RTM epoxy resin), 30 pts. wt. of CTBN modified bisphenol A type epoxy resin, 5 pts. wt. of Kapoc S-6 (RTM: epoxy soy bean oil), 70 pts. wt. of WAF103 (RTM: magnetic powder) and 1 pt. wt. of Aerosil 200 (RTM: silica) were mixed to make the main component, 97 pts. wt. of Versamide 125 (RTM: polyaminopolyamide), 3 pts. wt. of NUC A100 (RTM: aminopropyltriethoxysilane), 5 pts. wt. of Marukalinker (RTM: polyvinylphenol), 70 pts. wt. of WAF103 and 2 pts. wt. of Aerosil were mixed to make the hardener. The both were mixed at the ratio of 17.1:13.5 by wt., and brushed on a SMC board and adhered by high frequency heating at 400 KHz for 40 secs. and exhibit a shear stress of adhered material of 66 kgf/cm².

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ADHESIVE BOND PLASTICS METAL CERAMIC CONTAIN BISPHENOL POLYEPOXIDE
RESIN POLY AMINO POLYAMIDE DI GLYCIDYL ESTER POLY ALKYLENE
POLYGLYCOL DI POLYGLYCIDYL POLYETHER

DERWENT-CLASS: A21 A81 G03 X25

AN 1991:633937 CAPLUS
 DN 115:233937
 ED Entered STN: 29 Nov 1991
 TI Adhesives
 IN Kanbayashi, Tomio; Hirose, Shunryo
 PA Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09J163-00
 ICS C08L063-00; C09J163-00
 ICA H05B006-02
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 03137179	A2	19910611	JP 1989-275190	19891023 <--
PRAI	JP 1989-275190		19891023		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 03137179	ICM	C09J163-00
	ICS	C08L063-00; C09J163-00
	ICA	H05B006-02
	IPCI	C09J0163-00 [ICM,5]; C08L0063-00 [ICS,5]; C09J0163-00 [ICS,5]; H05B0006-02 [ICA,5] <--

AB Materials giving cured products with tensile modulus 3.0-60 kg/mm2 by application of high frequency waves, useful for adhering sheet molding compds., comprise dispersed magnetic powders and two-component thermosetting resins, which comprise polyaminoamide (I) and liquid epoxy resins composed of 100 parts bisphenol A or F epoxy resins with 170-2000 epoxy equiv and 10-70 parts CTBN-modified bisphenol A epoxy resin (II), polyalkylene glycol diglycidyl ethers, or diglycidyl esters of higher aliphatic dicarboxylic acids with mol. weight ≥ 300 . Thus, component A comprising Epikote 828 (III) 60, II (prepared from equivalent amts. of III and acrylonitrile-butadiene copolymer rubber) 30, DER 732 (polypropylene glycol diglycidyl ether, 315 epoxy equiv) (IV) 5, epoxidized soybean oil 5, WAT 103 (powdered γ -Fe2O3) (V) 70, and super fine powdered anhydrous SiO2 (VI) 1 part was blended with a hardener component B comprising Versamid 125 (I) 97, γ -aminopropyltriethoxysilane 3, polyvinylphenol 5, V 70, and VI 2 parts at A/B = 17.1/13.5 to obtain a composition showing 1.7% volume-shrinkage by heating a cured product at 150° for 20 min. It was applied between 2 plates prepared using a sheet molding compound and then irradiated with high frequency wave (400 kHz, 3.5 KVA) for 40 s to give adhered plates showing tensile shear strength 66 kg/cm2 initially, 63 kg/cm2 after 10 heat-cycles (-30°/80°), and 43 kg/cm2 at 80°, whereas the same composition except for 90 parts III instead of 60 parts III and 30 parts II showed 3.4% shrinkage and tensile shear strength of 58, 21, and 55 kg/cm2, resp.

ST epoxy resin blend adhesive SMC; high frequency wave curable adhesive
 IT Adhesives

(two-component thermosetting resins from liquid epoxy resins and polyaminoamide, containing magnetic powders, high frequency wave-curable)

IT Polyamides, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)

(amino-containing, curing agents, blends with liquid epoxy resins, containing magnetic powders, for high frequency wave-curable adhesives)

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)

(bisphenol A-based, blends with epoxy resins and polyaminoamide, containing magnetic powders, for high frequency wave-curable adhesives)

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)
 (bisphenol F-based, blends with epoxy resins and polyaminoamide, containing magnetic powders, for high frequency wave-curable adhesives)

IT Rubber, nitrile, compounds
 RL: USES (Uses)
 (reaction products, with bisphenol A type epoxy resins, blends with epoxy resins and polyaminoamides, containing magnetic powders, for high frequency wave-curable adhesives, CTBN 1300 + 13)

IT 25068-38-6D, Epikote 828, reaction products with acrylonitrile-butadiene rubber 30401-87-7, DER 732 93616-24-1, ST-2PG
 RL: USES (Uses)
 (blends with bisphenol A or F epoxy resins and polyaminoamides, containing magnetic powders, for high frequency wave-curable adhesives)

IT 25068-38-6, Epikote 828
 RL: USES (Uses)
 (blends with epoxy resins and polyaminoamide, containing magnetic powders, for high frequency wave-curable adhesives)

IT 12624-35-0, Versamid 140 37189-83-6, Versamid 125
 RL: USES (Uses)
 (curing agents, blends with liquid epoxy resins, containing magnetic powders, for high frequency wave-curable adhesives)

IT 1309-37-1, γ -Iron oxide (Fe_2O_3), uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (liquid epoxy resin-polyaminoamide blends containing, for high frequency wave-curable adhesives, WAT 103)

IT 9003-18-3
 RL: USES (Uses)
 (rubber, reaction products, with bisphenol A type epoxy resins, blends with epoxy resins and polyaminoamides, containing magnetic powders, for high frequency wave-curable adhesives, CTBN 1300 + 13)

⑫ 公開特許公報(A) 平3-137179

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成3年(1991)6月11日
 C 09 J 163/00 JFM 8416-4 J
 C 08 L 63/00 NJW 8416-4 J
 C 09 J 163/00 JFN 8416-4 J
 // H 05 B 6/02 Z 7103-3K
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 接着剤

⑯ 特 願 平1-275190

⑰ 出 願 平1(1989)10月23日

⑱ 発 明 者 神 林 富 夫 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 広 瀬 俊 良 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑳ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

明 細 書

1. 発明の名称

接着剤

2. 特許請求の範囲

1. エポキシ当量が170～2,000であるビスフェノールA型またはビスフェノールF型のエポキシ樹脂100重量部あたり、下記化合物

(A)、(B)または(C)が10～70重量部添加された液状エポキシ樹脂と、ポリアミノアミドとからなる二液型熱硬化性樹脂に、磁性体粉末が分散された硬化物の引張り弾性率が3.0～6.0 kg f/mm²である高周波誘導加熱接着剤。

(A) : CTBN変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(B) : ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル

(C) : 分子量が300以上である高級脂肪族ジカルボン酸のジグリシジルエステル

3. 発明の詳細な説明

(イ) 発明の目的

(産業上の利用分野)

本発明は、短時間で強固な接合が可能な高周波誘導加熱接着剤に関するものである。

本発明に係る接着剤の主な用途は、自動車工業または家庭用電気製品工業等において使用されるプラスチック、金属、セラミクス等の接合であり、特にガラス繊維またはカーボンファイバー等で強化されたSMC(シートモールディングコンパウンド)等の強化プラスチックの接合に好適である。

(従来の技術)

従来、例えば米国特許3709775号公報に記載のように、プラスチック等の絶縁体の接合方法として、接合部位に発熱体となる磁性体粉末を含む熱可塑性樹脂を接合媒体として挿入し、数MHz～数GHzの高周波磁場を印加することにより発熱体を発熱させ、被接合体を加熱接合する高周波誘導加熱接合法が知られている。また、接合媒体として前記熱可塑性樹脂に代えて、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を使用した高周波誘導加熱接

合法も本発明者らにより提案されている(特開昭62-205151号公報)。

(発明が解決しようとする課題)

エポキシ樹脂系の接着剤は、強力な接着力と優秀な接着耐久性を具備しているために、構造物用接着剤として広く使用されている。かかるエポキシ系接着剤による接合に関して、自動車工業等のライン生産を行なっている業界からは、接合時間の短縮化が求められており、その要求に応えるため高周波誘導加熱接合法の採用が検討されている。

しかしながら、高周波誘導加熱法は、通常被接合体を加熱することなく接着剤のみを加熱するので、被接合体が熱膨張率の大きい鋼板やSMC(シートモールディングコンパウンド)等である場合、接着界面において大きな応力が発生し易く従来のエポキシ系接着剤では、該応力が残留し接着耐久性の点で問題があった。

(ロ) 発明の構成

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、短時間で強固な接合が可能で、

かつ接着耐久性に優れた接着剤を得るべく鋭意検討した結果、エポキシ樹脂を主体とする接着剤で、接着剤硬化物の引張り弾性率が $3.0 \sim 6.0 \text{ kgf/cm}^2$ である接着剤が、応力緩和と耐熱性を兼ね備えていることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、エポキシ当量が $170 \sim 2,000$ であるビスフェノールA型またはビスフェノールF型のエポキシ樹脂 100 重量部あたり、下記化合物(A)、(B)または(C)(以下これらを併用エポキシ化合物と総称する)が $10 \sim 70$ 重量部添加された液状エポキシ樹脂(以下主剤という)と、ポリアミノアミドとからなる二液型熱硬化性樹脂に、磁性体粉末が分散された硬化物の引張り弾性率が $3.0 \sim 6.0 \text{ kgf/cm}^2$ である高周波誘導加熱接着剤である。

(A): CTBN変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(B): ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル

(C): 分子量が 300 以上である高級脂肪族ジカルボン酸のジグリシジルエステル

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明の高周波誘導加熱接着剤を構成する主剤は、前述のとおり、エポキシ当量が $170 \sim 2,000$ であるビスフェノールA型またはビスフェノールF型のエポキシ樹脂と併用エポキシ化合物とからなり、全体として常温で液体の組成物である。主剤における上記エポキシ樹脂と併用エポキシ化合物との割合は、上記エポキシ樹脂 100 重量部あたり、併用エポキシ化合物 $10 \sim 70$ 重量部であり、好ましくはエポキシ樹脂 100 重量部あたり、併用エポキシ化合物 $20 \sim 50$ 重量部である。

本発明における併用エポキシ化合物の具体例は、例えば以下に示すとおりである。

化合物(A): CTBN変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂。

本発明で利用できるCTBN変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、カルボキシル基を有し分子量が $3,000 \sim 4,000$ で液状のブタジエン-

アクリロニトリルゴム(本明細書においてはCTBNと略記する)とビスフェノールA型エポキシ樹脂とをエステル化した物であり、トリフェニルホスフィン等のエステル化触媒により、 $120 \sim 170^\circ\text{C}$ で $2 \sim 3$ 時間反応させることにより得られる。使用するCTBNの好ましいアクリロニトリル配合量は、反応させるエポキシ樹脂との相溶性の点で $15 \sim 30 \text{ wt}\%$ である。また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とCTBNとの好ましい反応比は、該エポキシ樹脂 100 重量部に対してCTBN $20 \sim 70$ 重量部である。

化合物(B): ポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル。

具体例としては、ダウケミカル社製商品名DER-732(ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル)等があり、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルおよびポリブチレングリコールジグリシジルエーテル等も利用できる。

化合物(C): 分子量が 300 以上である高級脂肪族ジカルボン酸のジグリシジルエステル。

ダイマー酸のジグリシジルエステル等が挙げられる。

上記化合物(A)～(C)は、単独でまたは2種以上併用して使用することができる。

本発明の接着剤は、接着後の残留応力を速やかに緩和できるように、後記する磁性体粉末を含んだ状態の硬化物の引張り弾性率が、他の用途に用いられるエポキシ樹脂系接着剤の場合より低いことが望まれ、 $3.0 \sim 60 \text{ kg f/cm}^2$ であることが必要である。

硬化物の引張り弾性率を上記範囲に設定する目的で、必要に応じて、エポキシ化大豆油、ジオクチルフタレートまたはポリプロピレングリコール等の可塑剤を接着剤に添加しても良い。また、前記併用エポキシ化合物は、硬化物の引張り弾性率を低下させる方向で作用する。

前記主剤において、併用エポキシ化合物の量が、エポキシ樹脂100重量部あたり、10重量未満であると、硬化物の引張り弾性率を上記範囲に設定するため、前記のような可塑剤を過剰に使用し

なければならず、その結果接着強度が損われ、一方70重量部を越えると、相対的にエポキシ樹脂の比率が低下しエポキシ樹脂に固有の強固な接着力が発現しない。

次に上記主剤の硬化剤として作用するポリアミノアミドについて説明する。

本発明におけるポリアミノアミドとしては、リノール酸またはリノレイン酸等の不飽和二重結合を含む脂肪酸を、ケイ酸アルミナなどの触媒の存在下に加熱して重合させて得られる二量体化脂肪酸、三量体化脂肪酸および四量体化脂肪酸等からなる混合物と、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンおよびトリエチレントトラミン等のポリエチレンポリアミトを縮合させて得られるポリアミノアミドがあり、好ましくはアミン価が $200 \sim 450 \text{ mg KOH/g}$ のポリアミノアミドである。

ポリアミノアミドの使用量は、前記主剤100重量部あたり、60～90重量部が好ましく、さらに好ましくは70～80重量部である。ポリアミノアミドの量が60重量部未満であると、接着

後の残留応力が大きくなり、一方90重量部を越えると、接着剤の耐熱・耐水性が低下する。

ポリアミノアミド以外のアミン系硬化剤、酸および酸無水物系硬化剤を使用すると、接着剤樹脂の体積収縮率すなわち硬化後に接着剤自体の体積が硬化前に比べ収縮する比率が大きく、その結果接着後に大きな応力が発生し、目的とする接着耐久性が得られない。

SMC等をライン上で接合する場合、通常接着が1分以内に完結するような接着速度が要求されるが、その場合、本発明の接着剤においては、硬化剤のポリアミノアミドにカテコール、ピロガロールおよびポリビニルフェノール等のフェノール系硬化促進剤を添加することが好ましく、添加量は、ポリアミノアミド100重量部あたり硬化促進剤1.0～2.0重量部が適当である。

上記主剤および硬化剤のポリアミノアミドに、高周波誘導に感応する磁性体粉末を加えて、本発明の接着剤が得られる。

磁性体粉末としては、高周波磁場内において磁

気ヒステリシス損あるいは渦電流損により発熱する物質、具体的には鉄、ニッケル、酸化鉄、フェライト等からなる粒子径が1ミクロン以下の微細な粉末が好ましく、さらに、 $100 \text{ KHz} \sim 1 \text{ MHz}$ の高周波磁場中において、効率的に発熱する点で、粒状の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が最も好ましい。

上記磁性体粉末は、主剤およびポリアミノアミドの両方に加えることが好ましく、その添加量は両者への添加分の合計量で、主剤およびポリアミノアミドにおける有機成分の合計量100重量部あたり、30～150重量部が好ましく、さらに好ましくは50～100重量部である。

本発明の接着剤には、上記成分の他に所望により、超微粒子状無水シリカやシランカップリング剤等を添加しても良い。SMCを被着材とする場合、シランカップリング剤は接着剤向上のために使用でき、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等は主剤に添加して、また γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等はポリアミノアミドに添加して用いられる。

接着剤の調整方法としては、主剤および硬化剤それぞれ別個に、磁性体粉末を均一に分散させ、かつ、加熱接着時に発泡が生じないように空気を巻き込まないよう練合するために、主剤および硬化剤を、それぞれ40～60℃に加熱し、3～20 torrの真空下で大きな剪断力を加えながら20分～60分かけて練合するのが好ましく、好適な混合練り機としては、真空らいかい機、プラネタリーミキサー等が挙げられる。

次に接着方法について説明する。

本発明の接着剤は、高周波誘導加熱により発熱昇温し、硬化接着が行われるものである。本発明において使用する高周波発振機の周波数は、10 KHz～10 MHzが適当であり、加熱効率および温度分布の均一性の点で、より好ましくは、100 KHz～1 MHzである。100 KHz以下では、加熱効率が低く、また1 MHz以上では、接着の面方向の温度を均一に加熱するのが困難である。

高周波発振機に接続する加熱コイルの形状は、一般的な高周波誘導加熱で使用されるシングルタ

ーンコイル、マルチターンコイル、ヘヤピンコイル、バンケーキコイル等が使用できるが、ヘヤピンコイルにより接着面を挟む形で加熱するのが最も効率的である。また、被着材の形状により接着面に対して、コイルを両側に配置できない場合には、加熱効率は劣るが、ヘヤピンコイル、バンケーキコイルを片側に配置して加熱接着できる。

〔実施例および比較例〕

実施例1

次の組成の接着剤を調製した。

(主剤)

・エビコート828 60重量部
(エポキシ当量：190、油化シェルエポキシ社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)

・CTBN変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂 30重量部

(注1)

・DER-732 5重量部
(エポキシ当量：315、ダウケミカル社製)
・カボックスS-6 5重量部

(花王社製、エポキシ化大豆油)

・WAT-103 70重量部
(戸田工業社製、粒状の $r-Fe_2O_3$)
・アエロジル#200 1重量部
(日本アエロジル社製、超微粒子状無水シリカ)

(注1)

エビコート828：100重量部およびCTBN 1,300×13(宇部興産社製)：50重量部を用い、これらにトリフェニルホスフィン：0.3重量部を混合し、150℃で3時間反応させて得た。

(硬化剤)

・パーサミド125 97重量部
(ヘンケル白水社製、ポリアミノアミド、アミン価350mgKOH/g)
・NUC A-1,100 3重量部
(日本ユニカー社製、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン)
・マルカリンカーM 5重量部
(丸善石油社製：ポリビニルフェノール)

・WAT-103 70重量部
(戸田工業社製、粒状の $r-Fe_2O_3$)
・アエロジル#200 2重量部
(日本アエロジル社製、超微粒子状無水シリカ)
上記組成を主剤、硬化剤別々に混合し、50℃、10 torr下でプラネタリーミキサー(井上製作所製、PLM-V-5V型)により練合し、二液のエポキシ樹脂系接着剤を得た。この接着剤の主剤と硬化剤を重量比で17.1対13.5(樹脂分比で10対8)の割合で計量し、スパテルで十分に混合した。

この二液混合後の接着剤の150℃におけるゲルタイム(150℃の熱板上に少量の接着剤を載せ、スパテルで攪拌しながら観察したとき、接着剤の曳糸性が無くなるまでの時間で評価)を測定したところ22秒であった。また、この接着剤を150℃のオープン中で20分放置して得られた硬化物の体積収縮率は1.7%、引張り弾性率は24.4(kgf/mm²)であった。さらに、この接着剤の25℃室温下に放置した場合の可使時間

(ペースト状を保ち、被着材に塗布ができる限界の時間)を測定したところ、約90分であった。

次に、この接着剤を使用し、厚さ3mmのSMC(武田薬品工業社製、グレードB-12)テストピースをJIS-K-6850に従って接着し、引張剪断強度測定試験片を作成した。接着は、幅15mmの銅角パイプによるヘヤピン型コイルを使用し、高周波入力3.5KVA、周波数400KHz、発振時間40秒の条件で加熱接着した。かくして得られた5個の接着テストピースの引張剪断強度を測定したところ、その平均値は66(kg/cd)であった。また、同様に作成したテストピースの-30℃～80℃冷熱10サイクル後の引張剪断強度は63(kg/cd)、80℃熱間における引張剪断強度は43(kg/cd)であった。

実施例2

(主剤)

エビコート828	70重量部
ST-2PG(注2)	20重量部
ジオクチルフタレート	5重量部

DER-732	20重量部
α-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	3重量部
カボックスS-6	5重量部
WAT-103	70重量部
アエロジル#200	1重量部

(硬化剤)

パーサミド140	80重量部
アミノ基含有ブタジエン	
アクリロニトリルゴム	20重量部
WAT-103	70重量部
アエロジル#200	2重量部
ビロガロール	5重量部

実施例1～2と同様にして、上記組成の主剤および硬化剤からなる接着剤を調製した。

比較例1

(主剤)

エビコート828	90重量部
DER-732	5重量部
カボックスS-6	5重量部

フェニルグリシジルエーテル	5重量部
WAT-103	70重量部
アエロジル#200	1重量部

(硬化剤)

パーサミド140(注3)	97重量部
A-1100	3重量部
WAT-103	70重量部
アエロジル#200	2重量部
マルカリンカーM	10重量部

(注2)長鎖ジカルボン酸ジグリシジルエステル、エポキシ当量320、岡村製油社製。

(注3)アミン価380mgKOH/g、ヘンケル白水社製。

上記組成の主剤および硬化剤を、実施例1と同様な方法で調製し、次いでそれらを樹脂分重量比で10対8の割合で混合し接着剤を得た。

実施例3

(主剤)

エビコート828	70重量部
CTBN化828	10重量部

WAT-103	70重量部
アエロジル#200	1重量部

(硬化剤)

パーサミド125	97重量部
A-1100	3重量部
WAT-103	70重量部
アエロジル#200	2重量部
ビロガロール	5重量部

前記各実施例と同様な方法によって、上記組成の主剤および硬化剤からなる接着剤を調製した。本比較例の接着剤は、併用エポキシ化合物であるDER-732の主剤における割合がエビコート828:100重量部あたり5.6重量部で、本発明の範囲を下回るものである。

実施例2～3および比較例1の接着剤についても、実施例1と同様な物性を評価し、その結果を実施例1の結果と合せて表-1に示した。

表-1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
150℃ゲルタイム (秒)	22	16	24	20
体積収縮率 (%)	1.7	2.4	1.9	3.4
引張弾性率 (kgf/cm ²)	44.4	19.6	9.9	145.2
可 使 時 間 (分)	90	50	90	90
SMC引張 剪断強度 (kgf/cm ²)	初期	61	68	58
	熱 処 理 後 10サイクル	58	65	21
	80℃ 間 断	31	35	55

(ハ) 発明の効果

本発明の接着剤は、エポキシ樹脂系接着剤に固有な強力な接着強度を有すると共に、硬化手段として高周波誘導加熱が適用されるため短時間接着が可能であり、さらに加えて接着剤の構成を特徴あるものとしたことにより、接着後の残留応力が小さく、冷熱サイクル試験結果から明らかなように接着耐久性に優れている。

従って、短時間の接着が求められる自動車工業等のライン上で、SMCや鋼板等を接合する場合に、極めて有効に用いられる。

特許出願人 東亜合成化学工業株式会社